

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C08K 3/04

## [12] 发明专利申请公开说明书

H01B 1/22 H01B 1/24

C08K 3/00 C08K 3/08

C08K 13/00 C08K 5/00

[21] 申请号 99815510.1

[43]公开日 2002 年 1 月 30 日

[11]公开号 CN 1333800A

[22]申请日 1999.12.8 [21]申请号 99815510.1

[30]优先权

[32]1998.12.9 [33]JP [31]349932/1998

[32]1999.10.6 [33]JP [31]285004/1999

[86]国际申请 PCT/JP99/06870 1999.12.8

[87]国际公布 WO00/34369 英 2000.6.15

[85]进入国家阶段日期 2001.7.9

[71]申请人 吴羽化学工业株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 西畑直光 大内清美 多田正人

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

代理人 黄淑辉

权利要求书 2 页 说明书 25 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 合成树脂组合物

[57]摘要

公开了一种中等导电的合成树脂组合物,包括合成树脂(A)、碳前体(B)和至少一种选自非纤维导电填料和金属纤维材料的导电填料(C),这两种填料均具有低于 $10^2\Omega\cdot\text{cm}$ 的体积电阻率,和一种中等导电的合成树脂组合物,包括合成树脂(A)、碳前体(B)和碳纤维(E)。

ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种合成树脂组合物, 包括 40-98.5%合成树脂(A)、1-40%重量的体积电阻率为  $10^2-10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$  的碳前体(B)和 0.5-30%重量的至少一种导电填料(C), 该填料选自非纤维导电填料和金属纤维材料, 这两种填料均具有低于  $10^2\Omega\cdot\text{cm}$  的体积电阻率。

2. 权利要求 1 的合成树脂组合物, 其中合成树脂(A)是选自热塑性聚酯、聚(亚芳基硫醚)、聚烯烃、聚碳酸酯、聚(醚醚酮)、聚缩醛和氟烃树脂的至少一种。

3. 权利要求 1 的合成树脂组合物, 其中碳前体(B)是由在惰性气氛下煅烧有机物质而得到的煅烧产品。

4. 权利要求 1 的合成树脂组合物, 其中碳前体(B)是颗粒或纤维。

5. 权利要求 1 的合成树脂组合物, 其中碳前体(B)中的碳含量为 80-97%重量。

6. 权利要求 1 的合成树脂组合物, 其中非纤维导电填料(C)是至少一种选自石墨和导电炭黑的导电碳材料。

7. 权利要求 1 的合成树脂组合物, 其中合成树脂组合物的体积电阻率为  $10^5-10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

8. 权利要求 1 的合成树脂组合物, 还包括 0-60%重量的其它填料(D)。

9. 权利要求 1 的合成树脂组合物, 其中其它填料(D)是玻璃纤维、滑石、碳酸钙或其混合物。

10. 权利要求 1 的合成树脂组合物, 其包括 46-98.5%合成树脂(A)、1-40%重量的体积电阻率为  $10^2-10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$  的碳前体(B)和 0.5-14%重量具有低于  $10^2\Omega\cdot\text{cm}$  的体积电阻率的非纤维导电填料(C)。

11. 由权利要求 1-10 中任一项的合成树脂组合物制得的成型或模制品。

12. 权利要求 11 的成型或模制品, 其中外层的体积电阻率为  $10^5-10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ , 内部的体积电阻率不低于  $0.1 \times 10^1\Omega\cdot\text{cm}$ , 但低于

$10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ .

13. 一种合成树脂组合物, 包括 46-98.5% 合成树脂(A)、1-40% 重量的体积电阻率为  $10^2$ - $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  的碳前体(B)和 0.5-14% 重量的具有低于  $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  的体积电阻率的碳纤维(E)。

14. 权利要求 13 的合成树脂组合物, 其中合成树脂(A)是选自热塑性聚酯、聚(亚芳基硫醚)、聚烯烃、聚碳酸酯、聚(醚醚酮)、聚缩醛和氟烃树脂的至少一种。

15. 权利要求 13 的合成树脂组合物, 其中碳前体(B)是由在惰性气氛下煅烧有机物质而得到的煅烧产品。

16. 权利要求 13 的合成树脂组合物, 其中碳前体(B)是颗粒或纤维。

17. 权利要求 13 的合成树脂组合物, 其中碳前体(B)中的碳含量为 80-97% 重量。

18. 权利要求 13 的合成树脂组合物, 其中碳纤维(E)是聚丙烯腈基碳纤维、沥青基碳纤维或其混合物。

19. 权利要求 18 的合成树脂组合物, 其中碳纤维(E)是聚丙烯腈基碳纤维。

20. 权利要求 13 的合成树脂组合物, 还包括 0-60% 重量的其它填料(D)。

21. 权利要求 20 的合成树脂组合物, 其中其它填料(D)是玻璃纤维、滑石、碳酸钙或其混合物。

22. 权利要求 13 的合成树脂组合物, 其中合成树脂的表面电阻率为  $10^5$ - $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

23. 由权利要求 13-22 中任一项的合成树脂组合物制得的成型或模制品。

24. 权利要求 23 的成型或模制品, 其是用于晶片、半导体器件、电子部件或信息记录媒介的载体。

# 说明书

## 合成树脂组合物

### 发明领域

本发明涉及合成树脂组合物，更具体地涉及这样一种合成树脂组合物，其中体积电阻率处在中等导电区域，可在此区域内严格控制到所要的值，可在中等区域内显示良好再现性、并且在熔体成型或模塑时很少改变。

本发明还涉及由成型或模塑这样一种合成树脂组合物而得到的成型或模制品。本发明的合成树脂组合物和成型或模制品可适用于各种需要控制静电、防止起电、屏蔽电磁干扰、防止集尘的领域。

本发明还涉及合成树脂组合物，其中表面电阻率可严格控制在中等导电区域内的一特定值，局部表面电阻率扩散窄，并且机械性能优良。本发明合成树脂可制成表面电阻率为  $10^5-10^{12}\Omega(=\Omega/\square)$ 、机械性能优良并且杂质渗出极小的成型或模塑品，因此其适宜作为用于载体如运输或储存晶片容器的载体盒的材料。

### 背景技术

体积电阻率为  $10^5-10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$  的树脂材料通常称为中等导电树脂材料(中等导电塑料)，这是因为体积电阻率处于绝缘体和金属导体之间。这种中等导电树脂用于各种领域，如充分使用其抗静电性、抗集尘性和屏蔽电磁干扰能力的包装电子部件的薄膜、办公自动化装置的护套材料、等等。中等导电树脂材料用在需要控制静电的领域，如在图像形成装置如电子照相复印机和静电记录仪的加料辊、加料带、静电消除带等。

虽然中等导电树脂材料包括合成树脂本身是中等导电的那些材料，但其大多数是由将导电填料如导电炭黑、金属粉末、金属纤维或碳纤维共混入为绝缘体的合成材料、从而赋予该树脂中等导电性而制

得的合成树脂组合物。然而，通过将导电填料共混入合成树脂而制得的合成树脂的体积电阻率取决于填料在合成树脂中的分散状态和含量。因此，遇到下列问题：(1)甚至当导电填料的共混比例在很小的程度上变化时体积电阻率变化很大，(2)体积电阻率的分布不均匀，且体积电阻率随位置变化很大，(3)当合成树脂组合物熔体成型或模塑时体积电阻率变化很大，以及(4)必须增加填料的加入量以得到在中等导电区域内的体积电阻率，因此降低所得合成树脂复合材料的模塑和加工能力和机械强度，或其硬度变得太高。因此，很难提供具有良好再现性的所需体积电阻率的合成树脂组合物。

更具体地，在合成树脂和导电填料共混来制备合成树脂组合物的情况下，所得合成树脂组合物的体积电阻率易根据导电填料的含量的变化而迅速改变，这是因为两组分之间的体积电阻率差别很大并且导电率的变化(体积电阻率降低)取决于导电填料的分散状态和含量。特别是当合成树脂组合物的体积电阻率落在  $10^5-10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$  的中等导电区域内时，合成树脂的体积电阻率的变化相对于导电填料含量的变化快。另外，当导电填料没有均匀分散时，在该位置的体积电阻率的扩散宽。因此，非常难以稳定地生产具有很好再现性的体积电阻率  $10^5-10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$  的合成树脂组合物。

在通过向合成树脂中加入具有高 DBP 油吸收的导电性炭黑或某类石墨而制得的合成树脂组合物中，通过严格控制所用的原材料和加工条件可提供具有所要的在  $10^5-10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$  范围内的体积电阻率的合成树脂组合物。

然而，这种合成树脂组合物有下列问题：体积电阻率的再现性不够，并且当合成树脂组合物通过熔体模塑法如注塑成型成模制品时体积电阻率变化很大。另外，由这种合成树脂组合物制得的模制品具有在其磨损使用时体积电阻率变化的问题。

用各种形式的载体如载体盒来运输或储存晶片、半导体器件(IC、LST 等)、电子元件(半导体器件、电路元件、功能件等)、信息记录介质(磁盘、光盘等)等等。载体通常用合成树脂材料制成。要求这种载

体具有中等表面电阻率，不通过渗出杂质、放出气体等来污染晶片、并且机械强度优良。在许多情形中，要求载体具有优良的耐水性、耐热性、耐化学等。

更具体地，当将晶片或磁盘进行加工处理时，用载体来运输或储存它们。例如，在晶片处理方法中将晶片进行如氧化、薄膜 CVD 成型、离子植入和光加工（蚀刻处理、曝光、显影、洗涤、干蚀、溅射等），以提供半导体器件。半导体器件安装在集成工艺中的线路板上形成电子部件。在晶片处理方法中，将用于运输晶片的载体浸在热水和/或化学试剂中并干燥。当用表面电阻率高于  $10^{12}\Omega$  的载体时，载体充电至高压，从而损坏了半导体器件等。具有高表面电阻率的载体趋向于充电因而收集悬浮在空气中的尘土等，从而污染了半导体器件等。

另一方面，当用具有表面电阻率低于  $10^5\Omega$  的载体时，当带电、短路或充电的电子部件与载体接触时，出现快速放电，从而容易损坏半导体器件等。如上所述，必须严格控制载体的表面电阻率在  $10^5-10^{12}\Omega$  范围内以防止晶片、半导体器件、电子部件、信息记录介质等带静电并保持适当的空气清洁等级，不集尘等。

由于合成树脂本身通常是绝缘的，因此作为降低其成型或模制品的表面电阻率的方法，现今已知的有，例如，(1) 将抗静电剂加于成型或模制品的表面上方法，(2) 用将抗静电剂捏合到合成树脂中的树脂组合物来进行成型或模塑的方法，和 (3) 用在合成树脂中加有导电填料如导电炭黑的树脂组合物来进行成型或模塑的方法。然而，在将抗静电剂加到成型或模制品的表面的方法中，通过洗涤表面抗静电剂容易除去。另外，还遇到半导体器件等由于附加上抗静电剂而受到污染的问题。

在将抗静电剂捏合到合成树脂中的方法中，当抗静电剂由于水洗或摩擦去掉了从其表面渗出的抗静电剂时，成型或模制品有可能损失其抗静电性。另外，半导体器件装置等被成型或模制品表面渗出的抗静电剂污染，或被粘在其上的尘土等污染。抗静电剂由于其渗出性或挥发性而污染了环境。

根据将导电填料加到合成树脂中的方法，可制备不污染半导体器件装置等的载体。然而，这种方法遇到上述问题。即，树脂组合物的体积电阻率甚至在导电填料的含量稍稍变化也迅速变化，这是因为导电填料与合成树脂之间的体积电阻率差别大，并且导电率的形成取决于导电填料的分散状态。因此，所得的成型或模制品的表面电阻率也迅速变化。

在载体特别如晶片的所要求的表面电阻率区域内，根据导电填料含量变化的成型或模制品的表面电阻率的变化快。另外，当导电填料不均匀分散在合成树脂中时，成型或模制品的表面电阻率在局部的扩散宽。因此，难以稳定生产如载体的成型或模制品，这种成型或模制品用含有导电填料的合成树脂组合物精确控制所要的表面电阻率到 $10^5$ - $10^{12}\Omega$ 范围内，并在任何位置上具有固定的充电性能。近年来随着晶片和半导体器件的尺寸增大，也要求载体改善蠕变性、弹性模量、强度等，因为在其应用时将比以前更大的应力施加到载体上。然而，现有技术难以满足这些各种要求。

日本专利申请公开 87418/1997 公开了含有合成树脂和碳前体颗粒的合成树脂组合物。然而，该合成树脂组合物存在这样一个问题：用该合成树脂和单独一种碳前体颗粒需要填充大量的碳前体颗粒以控制所得的树脂组合物的体积电阻率在 $10^5$ - $10^{13}\Omega$ 范围内，从而很大程度降低了成型或模制和加工时的熔体流动性和所得合成树脂组合物的机械强度。在该公开内容中所述的含有相对大量的碳纤维的合成树脂组合物中，局部的表面电阻率扩散宽。

### 本发明公开

本发明一个目的是提供一种合成树脂组合物，其中可将体积电阻率严格控制到中等导电区域内所要值，可显示良好再现性，且几乎不随熔体成型或模塑条件而改变。

本发明的另一个目的是提供一种合成树脂组合物，其中由其制得的成型或模制品的体积电阻率可加以控制，从而使成型或模制品的外层(表面部件)和内部的差在所要求的范围内。

本发明的另一个目的在于提供一种由这种合成树脂组合物制得的成型或模制品。

本发明的再一个目的是提供一种合成树脂组合物，其中可将表面电阻率严格控制到中等导电区域内所要值，可显示良好再现性，机械性能优良，且杂质的渗出极小。

本发明的再一个目的是提供一种合成树脂组合物的成型或模制品，其中可将表面电阻率控制到中等导电区域内，机械强度优良，且杂质的渗出极小。

本发明的一个特殊目的是提供一种如晶片载体的载体，其中表面电阻率为  $10^5-10^{12}\Omega(=\Omega/\square)$  内，表面电阻率的局部扩散窄，机械强度优良，且杂质的渗出极小。

本发明人为了了解决现有技术上的这问题进行了深入研究。结果发现：当将体积电阻率为  $10^2-10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$  的碳前体与体积电阻率低于  $10^2\Omega\cdot\text{cm}$  的非纤维导电填料和/或金属纤维材料(下面两种都称为“导电填料”)以特定的比例共混入合成树脂中来制备合成树脂组合物(1)时，可实现上述目的。该合成树脂组合物(1)具有下列特征：可将体积电阻率严格控制到  $10^5-10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$  区域内所要的值，体积电阻率的再现性良好，熔体成型或模塑和加工条件如注塑或挤出下体积电阻率变化小。

通过控制碳前体和导电填料的种类和共混比例，本发明的合成树脂组合物(1)允许由其制得的成型或模制品的外层与内部之间的体积电阻率变化，从而，如成型或模制品的外层和内部的体积电阻率可分别控制到中等区域内的体积电阻率和一个导电区(通常为不低于  $0.1 \times 10^1\Omega\cdot\text{cm}$  但低于  $10^5\Omega\cdot\text{cm}$ )的体积电阻率。外层和内部的体积电阻率不同的成型或模制品可用于如电磁干扰屏蔽件。根据本发明的合成树脂组合物(1)，甚至当导电填料的共混比例、或碳前体和导电填料的总共混比例相对低时，也能得到在中等导电区域内的体积电阻率。

本发明人还发现：通过将上述碳前体与体积电阻率低于  $10^2\Omega\cdot\text{cm}$  的碳纤维以特定的比例共混入合成树脂中而制得的合成树脂组合物



(2), 可以将表面电阻率严格控制到中等导电范围内的所要的值。当成型或模制合成树脂组合物时, 通过以相对低的比例共混碳纤维, 可提供局部的表面电阻率扩散极小的成型或模制品。共混碳纤维也可提高机械强度如挠曲模量。

本发明的合成树脂组合物(2)可将气体的挥发及金属和其它杂质的渗出减少到很低的程度。本发明的合成树脂组合物(2)可在要求中等导电区域的表面电阻率的各种领域中制成各种成型或模制品。特别是, 其适于用作晶片、半导体器件、电子部件或信息记录介质的载体。

根据这些发现完成了本发明。

根据本发明, 提供了一种合成树脂组合物, 包括 40-98.5%重量合成树脂(A)、1-40%重量的体积电阻率为  $10^2$ - $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$  的碳前体(B)和 0.5-30%重量的至少一种导电填料(C), 该填料选自非纤维导电填料和金属纤维材料, 这两种填料均具有低于  $10^2\Omega\cdot\text{cm}$  的体积电阻率。

根据本发明, 还提供了一种合成树脂组合物, 包括 46-98.5%重量合成树脂(A)、1-40%重量的体积电阻率为  $10^2$ - $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$  的碳前体(B)和 0.5-14%重量具有低于  $10^2\Omega\cdot\text{cm}$  的体积电阻率的碳纤维(E)。

实施本发明的最佳方式

#### 1. 合成树脂:

对用于实施本发明的合成树脂没有特别限制, 其例子包括聚酰胺、聚缩醛、热塑性聚酯(如聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯)、聚烯烃(如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚异丁烯)、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚(对二甲苯)、聚碳酸酯、改性聚(苯醚)、聚氨酯、聚二甲基硅氧烷、聚苯乙烯、ABS树脂、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(苯硫醚)、聚(醚醚酮)、聚(醚酮)、聚(苯硫醚酮)、聚(苯硫醚砜)、聚(醚腈)、芳族聚酯、氟烃树脂、聚芳基化物、聚砜、聚(醚砜)、聚醚酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺、聚酰亚胺、聚氨基双马来酰亚胺、对苯二甲酸二烯丙基酯树脂、三嗪树脂、环氧树脂、苯酚树脂和其各改性产品。

氟烃树脂的例子包括四氟乙烯/六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯/全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、聚氯三氟乙烯、聚偏二氟乙烯(PVDF)、

偏二氯乙烯/六氟丙烯/四氟乙烯共聚物、聚氟乙烯和乙烯/四氟乙烯共聚物。

在这些合成树脂中，优选热塑性树脂，考虑耐热性，更优选晶体熔点为至少为 100℃ 的结晶树脂和玻璃转变温度至少为 100℃ 的无定形树脂。

特别优选的热塑性树脂包括热塑性聚酯，如聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)、聚(亚芳基硫醚)如聚(苯硫醚) (PPS)、聚烯烃如聚丙烯 (PP) 和聚乙烯 (PE)、聚碳酸酯 (PC)、聚(醚醚酮) (PEEK)、聚缩醛(聚氧亚甲基; POM)、氟烃树脂如 PFA 等。

这些合成树脂可单独或组合使用。由于载体如晶片载体要求大幅度降低挥发性气体的排放和金属的渗出，当合成树脂用于载体领域时，希望使用考虑到挥发性气体排放和金属渗出而制备和纯化的合成树脂。

## 2. 碳前体

用于实施本发明的体积电阻率为  $10^2$ – $10^{10}$  Ω·cm 的碳前体可在 400–900℃ 温度下在惰性气氛中煅烧有机物质而制备。这种碳前体可通过如下方法制备，例如 (i) 将焦油或沥青如石油焦油、石油沥青或煤焦油加热进行芳构化和缩聚，然后当需要时在氧化气氛下氧化和非熔化，并将所得产物进一步加热并在惰性气氛下煅烧的方法，(ii) 将热塑性树脂如聚丙烯腈或聚氯乙烯在氧化气氛下进行非熔化并在惰性气氛下进一步加热和煅烧的方法，或 (iii) 通过加热来定形热固性树脂如苯酚树脂或呋喃树脂，然后在惰性气氛下加热和煅烧的方法。碳前体表示碳含量最多为 97% 重量且不完全碳化的物质。

当将有机物质在惰性气氛下加热和煅烧时，在得到的煅烧产品中的碳含量随煅烧温度的升高而升高。适当地预先设定煅烧温度可容易控制碳前体中的碳含量。用在本发明中的碳前体优选为碳含量通常为 80–97% 重量、优选 85–95% 重量，即呈非完全碳化状态的碳前体。

若碳前体中的碳含量太低，则所得合成树脂组合物的体积电阻率和表面电阻率变高，因此，难以控制这些值在各自所要的范围。若碳

前体中的碳含量太高，所得合成树脂组合物的体积电阻率和表面电阻率变得太低，而且趋于快速变化，即使当碳前体的共混比例稍稍变化也如此。因此，使用碳含量不在上述范围内的碳前体难以稳定生产具有在各自所要范围内的体积电阻率和表面电阻率及良好再现性的成型或模制品。碳前体的体积电阻率优选为  $10^3-10^9\Omega\cdot\text{cm}$ ，更优选  $10^4-10^8\Omega\cdot\text{cm}$ 。

碳前体通常以颗粒或纤维的形式使用。用在本发明中的碳前体颗粒的平均粒径优选为 1mm 或更小。若碳前体的平均粒径太大，则难以提供具有良好外观的成型或模制品。碳前体的平均粒径优选为  $0.1\mu\text{m}-1\text{mm}$ ，更优选  $1\mu\text{m}-0.1\text{mm}$ ，最优选  $5-500\mu\text{m}$ 。在许多情形中，用平均粒径约为  $5-50\mu\text{m}$  的碳前体可得到良好的结果。碳前体纤维的平均粒径优选为 0.1mm 或更小。若碳前体纤维的平均直径超过 0.1mm，则难以提供具有良好外观的成型或模制品。考虑分散性，优选碳前体纤维为短纤维。

### 3. 导电填料:

对用于实施本发明的具有低于  $10^2\Omega\cdot\text{cm}$  的体积电阻率的非纤维导电填料没有特别限制。其例子包括石墨、导电炭黑和金属粉末。其中，考虑体积电阻率的容易控制和再现性，优选导电炭材料如石墨、导电炭黑和其混合物。导电炭材料通常为粉末或片状颗粒。

对导电炭黑没有特别限制，只要其体积电阻率低于  $10^2\Omega\cdot\text{cm}$ ，其例子包括乙炔黑、油炉法炭黑、热裂炭黑和槽法炭黑。这些可单独或组合使用。

使用 DBP 油吸收值高达至少 250ml/100g、优选至少 300ml/100g 的导电炭黑使得到的成型或模制品内部的体积电阻率相对于其外层要低。因此，可以根据用途和目的适当地使用 DBP 油吸收值彼此不同的各种导电炭黑。用 ASTM D 2414 所述方法来测定导电炭黑的 DBP 油吸收。更具体地，将炭黑样品置于测试仪(吸收比色计(Absorptometer))的测试室中，以稳定的速率向该室中加入 DBP(邻苯二甲酸正二丁酯)。当吸收 DBP 时，导电炭黑的粘度升高。由直到粘度达到某一值所吸收

的 DBP 油的量计算 DBP 油吸收值。由转矩感应器来测定粘度。

对用于本发明的石墨没有特别限制,只要体积电阻率低于  $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  即可,可使用在高温下将焦炭、焦油、沥青等进行石墨处理而得到的人造石墨、或天然石墨如鳞片变晶状石墨、片状石墨或土质石墨。

用在本发明中的金属纤维材料的例子包括金属纤维如不锈钢、铝、钛、钢和黄铜。

用在本发明中的导电填料的体积电阻率不低于  $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ , 其下限通常是金属材料如金属粉末或金属纤维的体积电阻率。

#### 4. 碳纤维

对用于本发明的碳纤维没有特别限制,只要体积电阻率低于  $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ , 可使用各种碳纤维如纤维素、聚丙烯腈(PAN)、木质素、沥青(煤沥青、石油沥青)基的碳纤维。其中,优选 PAN 基碳纤维、沥青基碳纤维和其混合物,特别优选 PAN 基碳纤维。

碳纤维的平均粒径优选为 0.1mm 或更低。若平均粒径超过 0.1mm, 则难以提供具有良好外观的成型或模制品。碳纤维优选为平均纤维长度至少为  $50 \mu\text{m}$  的短纤维。当碳纤维的平均纤维长度为至少  $50 \mu\text{m}$  时,明显地表现出改善的机械性能如蠕变性、弹性模量和强度。混合前的碳纤维的平均纤维长度的上限通常为约 80mm。混合和挤出后所得合成树脂组合物中的碳纤维的平均纤维长度的上限为约  $1000 \mu\text{m}$ 。

#### 5. 其它填料:

根据本发明改善机械强度和耐热性的目的,可将除了上述的其它填料共混入树脂组合物中。

其它填料的例子包括纤维填料,例如,无机纤维材料如玻璃纤维、石棉纤维、二氧化硅纤维、氧化铝纤维、氧化锆纤维、氮化硼纤维、氮化硅纤维、硼纤维和钛酸钾纤维和高熔点有机纤维材料如聚酰胺、氟烃树脂、聚酯树脂和丙烯酸系树脂。

关于其它填料的其它例子,可提到非纤维填料,如云母、二氧化硅、滑石、氧化铝、高岭土、硫酸钙、碳酸钙、氧化钛、铁酸盐、粘土、玻璃粉、氧化锌、碳酸镍、氧化铁、石英粉末、碳酸镁和硫酸钡。

非纤维填料通常呈粉状或片状颗粒。

这些填料可单独或组合使用。若需要，可用上浆剂或表面处理剂处理填料。上浆剂或表面处理剂的例子包括官能化合物如环氧化合物、异氰酸酯化合物、硅烷化合物和钛酸盐化合物。这些化合物可用于提前表面处理或集中处理填料，或在制备合成树脂组合物时与填料同时加入。

在这些填料中，考虑严格控制所得合成树脂的体积电阻率或表面电阻率并同时改善机械强度和耐热性，优选不具有导电性的无机纤维填料如玻璃纤维，和不具有导电性的非纤维填料如滑石和碳酸钙。

#### 6. 添加剂

向本发明的合成树脂组合物中可适宜地加入例如冲击改善剂如含环氧基的 $\alpha$ -烯烃共聚物；树脂改性剂如甲基丙烯酸亚乙基缩水甘油酯；润滑剂如四硬脂酸季戊四醇酯；热固性树脂；抗氧剂；紫外线吸收剂；成核剂如氮化硼；阻燃剂；着色剂如染料和颜料等作为添加剂。

#### 7. 合成树脂组合物：

##### [合成树脂组合物(1)]

本发明的合成树脂组合物(1)是含有如下组分的一种合成树脂组合物，包括 40-98.5%合成树脂(A)、1-40%重量的体积电阻率为 $10^2-10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 的碳前体(B)和 0.5-30%重量的至少一种导电填料(C)，该填料选自非纤维导电填料和金属纤维材料，这两种均具有低于 $10^2\Omega\cdot\text{cm}$ 的体积电阻率。若需要，合成树脂组合物(1)可含有 0-60%重量的任何其它填料(D)。对于其它填料(D)，优选非导电无机填料，特别优选非导电无机纤维填料如玻璃纤维、和非导电非纤维无机填料如滑石和碳酸钙。各个组分的比例是基于合成树脂组合物的总重且总量为 100%重量。

考虑到其应用领域，合成树脂组合物(1)的体积电阻率优选为 $10^5-10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ ，在中等导电区域内。

合成树脂组合物(1)中的合成树脂(A)的比例优选为 46-98.5%重量。在许多情形下，当合成树脂(A)的比例在 46-97%重量的范围内时

可得到良好的结果。若合成树脂的比例太高,不可能有效地降低所得合成树脂组合物的体积电阻率,因此难以提供在中等导电区域内具有所要体积电阻率的合成树脂组合物。若合成树脂的比例太低,则所得合成树脂组合物的体积电阻率变得太低,因此难以提供在中等导电区域内具有所要体积电阻率的合成树脂组合物。

合成树脂组合物(1)中碳前体(B)的比例优选为 1-35%重量,更优选 3-30%重量。在合成树脂组合物(1)中,在许多情形中,若碳前体(B)的比例为低至约 3-15 重量%,则可稳定地得到所要的体积电阻率。若碳前体(B)的比例太高,则所得合成树脂组合物的体积电阻率变得太低,因此难以控制体积电阻率在  $10^5$ - $10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$  范围内。若碳前体(B)的比例太低,则难以有效地降低所得树脂组合物的体积电阻率或难以控制体积电阻率在  $10^5$ - $10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$  范围内。

在合成树脂组合物(1)中的导电填料(C)的比例优选为 0.5-25%重量,更优选为 0.5-14%重量。特别优选导电填料(C)的共混比的下限为 1%重量。若导电填料(C)的比例太高,所得合成树脂组合物的体积电阻率变得太低,因此难以控制体积电阻率在  $10^5$ - $10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$  范围内。若非纤维导电填料(C)的比例太低,难以有效地降低生成树脂组合物的体积电阻率或难以控制体积电阻率在  $10^5$ - $10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$  范围内。

当共混其它填料(D)时,其共混比优选为 1-50%重量,更优选 5 至 50%重量,以合成树脂组合物的总重计。通过共混其它填料(D),可改善所得树脂组合物的机械强度、耐热性等。

在本发明的合成树脂组合物(1)中,希望尽可能地降低导电填料(C)的比例以严格控制体积电阻率在中等导电区域内的所要的值。

从这点考虑,优选包括 46-98.5%合成树脂(A)、1-40%重量的碳前体(B)和 0.5-14%重量导电填料(C)的合成树脂组合物。在本发明的合成树脂组合物(1)中,可以降低碳前体(B)和导电填料(C)两种的比例。在这种情形下,碳前体(B)的比例可降低至约 3-15%重量。另外,碳前体(B)和导电填料(C)的总比例可降低到优选最多 30%重量,更优选至少 25%重量。

## [合成树脂组合物(2)]

本发明的合成树脂组合物(2)是含有如下组分的一种合成树脂组合物, 包括 46-98.5%合成树脂(A)、1-40%重量的体积电阻率为  $10^2$ - $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$  的碳前体(B)和 0.5-14%重量的具有低于  $10^2\Omega\cdot\text{cm}$  的体积电阻率的碳纤维(E)。若需要, 合成树脂组合物(2)可含有 0-60%重量的任何其它填料(D)。关于其它填料(D), 优选非导电无机填料, 特别优选非导电无机纤维填料如玻璃纤维、和非导电非纤维无机填料如滑石粉和碳酸钙。各个组分的比例是基于合成树脂组合物的总重且总量为 100%重量。

考虑应用领域, 合成树脂组合物(2)的表面电阻率优选为  $10^5$ - $10^{12}\Omega$ 。

合成树脂组合物(2)中的合成树脂(A)的比例优选为 51-94%重量、更优选为 57-90%重量、最优选为 60-85%重量。若合成树脂(A)的比例太高, 则难以将所得成型或模制品的表面电阻率降低到所要的水平。若合成树脂(A)的比例太低, 则碳前体和碳纤维的比例变得太高, 从而所得成型或模制品的表面电阻率变得太低。

合成树脂组合物(2)中碳前体(B)的比例优选为 5-35%重量, 更优选 8-30%重量、最优选为 10-30%重量。若碳前体的比例太高, 则所得成型或模制品的表面电阻率变得太低, 因此难以控制表面电阻率在  $10^5$ - $10^{12}\Omega$  范围内, 该范围特别适宜于载体。若碳前体(B)的比例太低, 则难以有效地降低所得成型或模制品的表面电阻率或难以控制其表面电阻率在适宜于载体的范围内。

在合成树脂组合物(2)中的碳纤维(E)的比例优选为 1-14%重量, 更优选为 2-13%重量、最优选为 5-10%重量。若碳纤维(E)的比例太高, 则所得成型或模制品的表面电阻率变得太低, 因此难以控制表面电阻率在适宜于载体的表面电阻率范围内。

另外, 若合成树脂组合物(2)中碳纤维(E)的比例太高, 则当将合成树脂组合物成型为模制品如晶片载体时表面电阻率在局部的扩散趋于变宽。考虑具有稳定的充电性能等, 希望由模制合成树脂组合物(2)

而得到的模制品的表面电阻率的扩散极窄。在测试模制品的表面电阻率(测试方法在下面介绍)中,希望最大表面电阻率 $\Omega_L$ 与最小表面电阻率 $\Omega_S$ 之比( $\Omega_L/\Omega_S$ )优选为 10 或更低,更优选为 6.5 或更低,更优选为 6 或更低,考虑其表现有稳定的各种性能。

若碳纤维(E)的比例太低,则难以有效地降低成型或模制品的表面电阻率或难以控制表面电阻率在特别适用于载体的范围内。另外,若碳纤维(E)的比例太低,则改善机械性能如蠕变性、弹性模量和强度的效果变小。

#### [制备方法]

本发明的合成树脂组合物(1)和(2)可通过用常规制备合成树脂组合物的设备和方法来制备。例如,可在 Henschel 混合器、滚筒等中预混合各原材料组分,若必要,将填料如玻璃纤维和添加剂加到预混合物中,来进一步混合这些组分,然后将所得混合物在单螺杆或双螺杆挤出机中捏合并挤成用于模制或成型的粒料。也可使用将部分必要的组分混合制成母料,然后将母料与其余组分混合的方法,或研磨部分所用原材料来提高各组分的分散性,从而使各组分的粒径均匀并将它们混合和熔融挤出的方法。

#### 8. 成型或模制品和应用领域

本发明的合成树脂组合物(1)和(2)可通过常规的熔体加工法如注塑和挤出,成型为各种形状的成型或模制品,例如,片材、薄膜、管材、容器等。由成型或模制本发明的合成树脂组合物而得到的成型或模制品可适宜地用于要求控制静电、防止起电、防止电磁干扰屏蔽、防止集尘等的各种领域。

特别地,当使用本发明的合成树脂组合物(1)时,可提供体积电阻率在局部扩散窄的成型或模制品。另一方面,当控制碳前体和非纤维导电填料的种类和共混比例时,得到的成型或模制品的体积电阻率可在外层和内层之间按需要变化。例如,成型或模制品的外层和内层的体积电阻率可控制到中等导电区域内的体积电阻率和一个导电区(通常为不低于  $0.1 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$  但低于  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ )的体积电阻率。外层和内



部的体积电阻率不同的成型或模制品可用于如电磁干扰屏蔽件。显然用本发明的合成树脂组合物(1)可得到外层和内层的体积电阻率都在 $10^5-10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ 范围内的成型或模制品。

本发明的合成树脂组合物(2)可适宜地用作特别要求表面电阻率在中等导电区域的各种领域的成型或模制品。

本发明合成树脂的具体用途的例子包括电和电子领域中的携带箱、晶片舟、晶片盒、晶片载体、IC芯片盘、IC芯片载体、IC运输管、IC卡、磁带卷轴包装、设备外壳、储料盘、储料箱、运输外壳、磁卡阅读器、计算机外壳、调制解调器外壳、监视器外壳、CR-ROM外壳、打印机外壳、连接器、HD载体、MR头载体、GMR头载体、HAS载体、HDD中的VCM、液晶仪表板载体。

在OA机领域方面，可提到图象成型仪如静电复印机和静电记录仪中的充电元件如充电辊、充电带、静电消除带、转印辊、转印带和显影辊；用于记录仪器的转印鼓、轴衬、纸和纸币运载部件、送纸轨、字库卡、墨带筒、导向销、托盘、辊、齿轮、链轮、打印机外壳和连接器。

在通讯仪器领域，可提及便携式电话部件、呼机、蜂窝电话和各种类型的润滑材料。

在汽车领域，可提及内部部件、发动机罩、电子器件外壳、油箱盖、燃油过滤器、燃油管连接器、燃油管夹、储油箱或罐、仪器窗、门把手、燃油管和其它各种部件。

在除上述外的其它领域，可提及电线和电缆包皮材料、电线支撑体、电磁波吸收器、地面覆盖材料、地毯、防虫片、调色板、鞋底、磁带、刷子、风扇叶片、平板加热器、多开关等。

本发明的合成树脂组合物(2)特别适合用作载体，用于运输或贮存晶片、半导体器件(IC、LSI等)、电子部件(半导体器件、电路部件、功能部件等)、信息记录介质(磁盘、光盘等)。载体的形状和尺寸可根据具体用途确定。然而，其具体例子包括单级和单层容器如载体盒，多极和多层容器、盘、片材等形式的模塑或成型制品。

## 实施例

通过下面实施例和比较例更具体地介绍本发明。然而，本发明不仅限于这些实施例。

根据下列相应方法测定实施例中的物理性能。

### (1) 体积电阻率

当体积电阻率为至少  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  时，根据 JIS K 6911 在施加 100V 电压下测定每个样品的体积电阻率。当体积电阻率低于  $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  时，根据 JIS K 7194 (导电塑料的电阻率测定的四探针法) 来测定。

用注塑件 (130mm × 100mm × 3mm, 平板) 本身来测定模制品样品外层的体积电阻率，同时，在通过平刨模制品的两面厚度方向约 1mm 厚而得到的约 1mm 厚的平板上，测定模制品样品内部的体积电阻率。

### (2) 表面电阻率

当样品的表面电阻率为至少  $10^6 \Omega$  时，根据 JIS K 6911 在施加 100V 电压下用 d-c 放大器 (300-1A model, 由 Kikusuissha 制造)、安培计 (616 model, 由 Keithley Co. 制造) 和样品池 (1608A model, 由 YOKOGAWA HEWLETT PACKARD, LTD. 制造) 测定其表面电阻率。当样品的表面电阻率低于  $10^6 \Omega$  时，根据 JIS K 7194 用 Liresta HP (由 Mitsubishi Kagaku Co., Ltd. 制造) 测定其表面电阻率。

晶片载体样品的表面电阻率在施加 500V 电压下、用 Hiresta UP (由 Mitsubishi Kagaku Co., Ltd. 制造) 和一个用于微样品的探针 (引导电极的直径: 10mm; UR-SS 探针) 来测定。在模制品样品的 10 个点处进行测试，以示出其最大和最小表面电阻率。

### (3) 弹性模量:

根据 ASTM D 790 测试每个样品的弹性模量。

[制备例 1] 制备碳前体 B<sub>1</sub>:

向容积为 300L 并装有搅拌桨叶的加压容器中加入软化点为 210℃、不溶喹啉物质含量为 1% 重量和 H/C 原子比为 0.63 的 68kg 石油沥青和 32kg 的萘，并将内含物加热到 190℃ 使其混合并熔化。然后将所得熔体冷却并挤出得到直径约 500μm 的线状成型产品。

然后研磨该线状成型产品，得到长度与直径比为约 1.5，并将得到的研磨物质倒入加热至 93℃ 的 0.53% 聚乙烯醇(皂化度: 88%) 水溶液中，并在搅拌下分散在其中。然后将所得分散液冷却，得到球形成型沥青。将球形成型沥青进行进一步过滤除去水，用约成型沥青 6 倍的正己烷萃取出球形成型沥青中的萘。

将以这种方式得到的球形成型沥青在 260℃ 下保持 1 小时，同时引入热空气，如此进行氧化处理以得到氧化沥青。将氧化沥青在氮气流中在 580℃ 下处理 1 小时，然后研磨，得到平均粒径为约 25μm 的碳前体颗粒。以这种方式得到的碳前体中的碳含量为 91.0%。

为了测定碳前体的体积电阻率，将氧化沥青研磨，然后用开孔约为 100μm 的筛子筛出直径 100μm 或更大的颗粒。将 13g 由此得到的已研磨氧化沥青加入横截面积 80cm<sup>2</sup> 的圆柱形模具中，在 196MPa 压力下模制，如此得到模制品。将模制品在氮气流中与碳前体制备方法中热处理温度相同的 580℃ 下处理 1 小时，如此得到用于碳前体体积电阻率测定的样品。根据 JIS K 7194 测定该样品的体积电阻率，发现为  $3 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

#### [制备例 2] 制备碳前体 B<sub>2</sub>

将以与制备例 1 中碳前体 B<sub>1</sub> 的制备方法相同的方式得到的球形成型沥青在 260℃ 下在通入热空气下保持 1 小时，如此进行氧化处理来得到氧化沥青。氧化沥青在氮气流中在 680℃ 下处理 1 小时，然后研磨，得到平均粒径为约 22μm 的碳前体颗粒。以这种方式得到的碳前体中的碳含量为 95.0%。

为了测定碳前体的体积电阻率，将氧化沥青研磨，然后用开孔约为 100μm 的筛子筛出直径 100μm 或更大的颗粒。将 13g 由此得到的已研磨氧化沥青加入横截面积 80cm<sup>2</sup> 的圆柱形模具中，在 196MPa 压力下模制，如此得到模制品。将模制品在氮气流中与碳前体制备方法中热处理温度相同的 680℃ 下处理 1 小时，如此得到用于碳前体体积电阻率测定的样品。根据 JIS K 7194 测定该样品的体积电阻率，发现为 2

$\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ .

### [制备例 3] 制备碳前体 B<sub>3</sub>

将以与制备例 1 中碳前体 B<sub>1</sub> 的制备方法相同的方式得到的球形成型沥青在 260℃ 下在通入热空气下保持 1 小时，如此进行氧化处理来得到氧化沥青。氧化沥青在氮气流中在 800℃ 下处理 1 小时，然后研磨，得到平均粒径为约 27μm 的碳前体颗粒。以这种方式得到的碳前体中的碳含量为 98.0%。

为了测定碳前体的体积电阻率，将氧化沥青研磨，然后用开孔约为 100μm 的筛子筛出直径 100μm 或更大的颗粒。将 13g 由此得到的已研磨氧化沥青加入横截面积 80cm<sup>2</sup> 的圆柱形模具中，在 196MPa 压力下模制，如此得到模制品。将模制品在氮气流中与碳前体制备方法中热处理温度相同的 800℃ 下处理 1 小时，如此得到用于碳前体体积电阻率测定的样品。根据 JIS K 7194 测定该样品的体积电阻率，发现为  $5 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

### [制备例 4] 制备碳前体 B<sub>4</sub>

将以与制备例 1 相同的方式制备碳含量为 91.0% 的碳前体颗粒。将 13g 由此得到的碳前体颗粒加入截面积为 80cm<sup>2</sup> 的圆柱形模具中，在 196MPa 压力下模制，如此得到模制品。根据 JIS K 7194 测定该样品的体积电阻率，发现为  $5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

### [实施例 1-11 和比较例 1-6]

在 Henschel 混合器中将表 1 所示的相应组分(数值表示重量%)均匀干混，将每一个由此得到的干混物加入到料筒直径为 45mm 的双螺杆捏合挤出机中(PCM-45, 由 Ikegai Corp. 制造)，熔融和挤出，如此制备粒料。将由此得到的粒料在减压下干燥，然后加入到注塑机中(IS-75, 由 Toshiba Machine Co., Ltd. 制造)来对其模塑，如此形成平板(130mm × 100mm × 3mm)以用于体积电阻率的测定。结果示于表 1 和 2 中。

表 1

		实 施 例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
合成树脂	PPS	50	50	50	50	50	50	-	-	-	-	-
	PBT	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-
	POM	-	-	-	-	-	-	-	80	-	-	-
	PC	-	-	-	-	-	-	-	-	79	-	-
	PP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-
碳前体	PE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	84
	B <sub>1</sub>	6	7	10	-	-	-	7	-	7	5	-
	B <sub>2</sub>	-	-	-	6	4	10	-	7	-	-	10
	B <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	石墨	9	-	-	9	8	8	8	13	14	5	5
导电填料	炭黑 A	-	7	-	-	-	-	-	-	-	3	-
	炭黑 B	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	1
	玻璃纤维	35	36	39	35	38	32	30	-	-	30	-
填料	滑石	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-
	碳酸钙	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7	-
	外层	1E+08	8E+07	9E+07	7E+06	5E+06	7E+05	6E+07	8E+08	6E+07	4E+07	6E+06
体积电阻率	内部	2E+07	5E+04	1E+01	6E+05	1E+06	1E+05	5E+06	6E+08	2E+07	2E+07	4E+06

表 2

		对比例					
		1	2	3	4	5	6
合成树脂	PPS	50	63.4	50	50	50	-
	PBT	-	-	-	-	-	67.6
	POM	-	-	-	-	-	-
	PC	-	-	-	-	-	-
	PP	-	-	-	-	-	-
	PE	-	-	-	-	-	-
碳前体	B <sub>1</sub>	20	-	-	-	-	-
	B <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-
	B <sub>3</sub>	-	-	-	-	7	-
导电填料	石墨	-	-	15	17	7	-
	炭黑 A	-	-	-	-	-	-
	炭黑 B	-	1.6	-	-	-	2.4
填料	玻璃纤维	30	35	35	33	36	30
	滑石	-	-	-	-	-	-
	碳酸钙	-	-	-	-	-	-
体积电阻率	外层	3E + 15	2E+08	1E+15	1E+02	4E+01	7E+08
	内部	-	1E+01	-	-	-	1E+01

(注)

(1) PPS: 聚(苯硫醚) (FORTRON KPS W205, Kureha Kagaku Kogyo K. K 的产品)

(2) PBT: 聚对苯二甲酸丁二醇酯(Duranex 3300, Polyplastics Co., Ltd. 的产品)

(3) POM: 聚甲醛(Duranex M140, 聚缩醛, Polyplastics Co., Ltd. 的产品)

(4) PC: 聚碳酸酯(Lexan SP1110, Nippon GE Plastics Co., Ltd. 的产品)

(5) PP: 聚丙烯(J107W, Gland Polymer Co., Ltd. 的产品)

(6) PE: 聚乙烯(Novatec LJ80, Nippon Polychem., Co., Ltd 的产品)

(7) 石墨: 片状石墨(CB-150, Nippon Graphite Industry Co., Ltd. 的产品, 体积电阻率:  $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ )

(8) 炭黑 A: DBP 油吸收值 180ml/100g (Denka Black Powder, Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha 的产品; 体积电阻率:  $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ )

(9) 炭黑 B: DBP 油吸收值 500ml/100g (Ketjen Black EC600JD, Lion Corporation 的产品; 体积电阻率:  $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ )

(10) 玻璃纤维: 直径  $13 \mu\text{m}$  (Nippon Electric Glass Co., Ltd. 的产品)

(11) 滑石粉: Crown Talc DR, Matsumura Sangyo Co., Ltd. 的产品

(12) 碳酸钙: Whiten P30, Shiraishi Kogyo Kaisha, Ltd.

从表 1 所示的实施例 1-3 的结果明显可知, 当碳前体(B)和导电填料(C)组合使用时和选择导电填料的种类和共混比例时, 可同时使模制品的外层(表面部分)和内部的体积电阻率基本上彼此相同(实施例 1), 或可使内部的体积电阻率更低(实施例 2 和 3)。特别是, 当加入具有高 DBP 油吸收值的导电炭黑时(实施例 3), 可使内部的体积电阻率接近于导电区域, 同时使外层的体积电阻率在中等导电区域。因此, 根据本发明, 可控制模制品的外层和内层的体积电阻率在各自所要的范围内。

当将实施例 1 与实施例 4 相比, 应注意: 通过改变所用的碳前体

的体积电阻率可控制模制品的体积电阻率的程度。参见实施例 4-6, 发现: 合成树脂组合物的体积电阻率改变不大, 甚至当碳前体(B)的比例变化时也稳定。实施例 7-11 显示; 甚至当改变所用的合成树脂的种类时, 也可提供体积电阻率稳定和均匀的合成树脂组合物和模制品。

从表 2 所示的比较例 1 的结果可明显发现; 甚至当仅填充碳前体时几乎不降低合成树脂的体积电阻率。从比较例 2 的结果可知, 当填充具有高 DBP 油吸收值的炭黑时, 若将模制品外层的体积电阻率控制到  $2E + 08 (=2 \times 10^8) \Omega \cdot \text{cm}$ , 则模制品的内部体积电阻率保持很低。即, 不可能将模制品的体积电阻率控制到外层和内层之间在基本上相同的程度。比较例 6 表明: 甚至当将合成树脂的种类从 PPS 改变成 PBT 时, 也得到与比较例 2 相同的结果。在比较例 2 和 6 中的这些合成树脂组合物是稍微改变注塑条件所得的模制品(外层)的体积电阻率大幅度改变的合成树脂组合物, 如下表 3 中比较例 7 和 8 所示的。

从表 2 中所示的比较例 3 和 4 的结果, 应注意: 当单独填充石墨时, 合成树脂组合物的体积电阻率根据石墨的填充量的变化而快速变化, 并难以精确控制体积电阻率。从比较例 5 的结果可知, 碳前体的体积电阻率太低, 所得合成树脂组合物的体积电阻率不能控制在中等导电区域。

[实施例 12 和 13 及比较例 7 和 8]

关于实施例 1、7、比较例 2 和比较例 6 的各合成树脂组合物, 用表 3 中所示的变化的注塑速率来制备用于体积电阻率测定的平板, 如此测定每个平板的体积电阻率(外层)。结果列于表 3 中。

	实施例 12	实施例 13	比较例 7	比较例 8
注塑速率	实施例 1 中的 树脂组合物	实施例 7 中的 树脂组合物	比较例 2 中的 树脂组合物	比较例 6 中的 树脂组合物
20 %	$2E + 08$	$8E + 07$	$3E + 09$	$4E + 09$
30 %	$1E + 08$	$6E + 07$	$2E + 08$	$7E + 08$
45 %	$1E + 08$	$4E + 07$	$7E + 06$	$2E + 06$
60 %	$8E + 07$	$4E + 07$	$1E + 06$	$1E + 05$



从表 3 的实验结果可知, 当用本发明的合成树脂组合物(实施例 12 和 13)时, 每个模制品的体积电阻率稳定, 几乎不依赖注塑条件而改变, 而当使用仅填充导电炭黑而制得的合成树脂组合物时(比较例 7 和 8), 每个模制品的体积电阻率随注塑条件大幅度改变。

[实施例 14 和 19, 和比较例 9-12]

根据表 4 所示的相应配方(数字表示重量%), 在滚筒混合器中均匀干共混合成树脂、碳前体、碳纤维和炭黑的各组分, 然后将由此得到的共混合物每一种加入到料筒直径为 45mm 的双螺杆捏合挤出机中(PCM-45, 由 Ikegai Corp. 制造), 熔融并挤出, 制成粒料。干燥由此得到的粒料, 然后加入到注塑机(IS-75, 由 Toshiba Machine Co., Ltd. 制造), 并成型成用于表面体积电阻率测定的平板和用于挠曲模量测定的样品, 如此测定每个样品的表面电阻率和挠曲模量。另外, 将这些粒料用来注塑尺寸为 332mm × 310mm × 301mm 的晶片载体, 以测定每个载体的表面电阻率。其结果列于表 4 中。

0.000000

表 4

		实施例										比较例				
		14	15	16	17	18	19	9	10	11	12					
合成树脂	PBT	72	0	0	0	0	0	87	85	83	80					
	PPS	0	75	0	0	0	0	0	0	0	0					
	PP	0	0	65	0	0	0	0	0	0	0					
	PFA	0	0	0	67	0	0	0	0	0	0					
	PC	0	0	0	0	73	0	0	0	0	0					
	PEEK	0	0	0	0	0	69	0	0	0	0					
碳前体 (B <sub>4</sub> )		20	20	25	25	20	28	0	0	0	0					
碳纤维 (PAN 基的)		8	5	10	8	7	6	13	15	0	0					
炭黑		0	0	0	0	0	0	0	0	17	20					
表面电阻 (Ω)		1E+08	2E+08	3E+07	2E+09	3E+08	1E+07	3E+15	8E+04	3E+15	3E+03					
挠曲模量 (MPa)		6500	8000	5800	6000	6500	8500	11000	12000	3000	2900					
晶片载体的表面电阻率 (Ω)																
最小表面电阻率		8E+07	1E+08	1E+07	1E+09	1E+08	8E+06	4E+09	2E+01	2E+08	1E+04					
最大表面电阻率		3E+08	5E+08	4E+07	5E+09	4E+08	2E+07	5E+15	5E+12	5E+15	3E+12					

(注)

(1) PBT: 聚对苯二甲酸丁二醇酯(Duranex 2002, Polyplastics Co., Ltd. 的产品)

(2) PPS: 聚(苯硫醚) (FORTRON KPS W214, Kureha Kagaku Kogyo K. K 的产品)

(3) PP: 聚丙烯(J109NW, Gland Polymer Co., Ltd. 的产品)

(4) PFA: 四氟乙烯/全氟烷基乙烯基醚共聚物(P-63, Asahi Glass Co., Ltd. 的产品)

(5) PC: 聚碳酸酯(CARIBRE 351-15, SUMITOMO DOW LIMITED 的产品)

(6) PEEK: 聚(醚酮)(450P, VICTREX CO. 的产品)

(7) 炭黑: Ketjen Black EC600JD, DBP 油吸收值 500ml/100g(Lion Corporation 的产品);

(8) PAN-基的碳纤维: Besfight HTA 3000(Toho Rayon Co, Ltd. 的产品, 体积电阻率:  $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ )

从表 4 的结果可知, 当碳前体(B)和碳纤维组合使用时(实施例 14 和 19), 中等导电区域的表面电阻率在  $1\text{E}+07 (=1 \times 10^7)$  至  $2\text{E}+09 (=2 \times 10^9)$   $\Omega$  的窄范围内, 另外通过填充碳纤维而具有至少 5000MPa 的挠曲模量, 并达到大尺寸晶片载体等所要求的刚度等。由于这些载体在其所有点上具有基本上相同的表面电阻率且没有高电阻部分, 因此不积累悬浮在空气中的灰尘等。显然这些载体没有半导体器件等被破碎的可能性。

另一方面, 当在合成树脂中仅含有碳纤维时(比较例 9 和 10), 碳纤维的含量稍有变化表面电阻率也极大地变化。因此, 难以稳定地提供具有所要的表面电阻率的模制品。在这些载体中观察到表面电阻率的扩散, 因此, 甚至在此方面考虑实际应用也有问题。

当在合成树脂中仅含有导电炭黑时(比较例 11 和 12), 导电炭黑的含量稍有变化表面电阻率也极大地变化。因此, 难以稳定地提供具有所要的表面电阻率的模制品。另外, 挠曲模量最多为 3000MPa, 因

此不能确保能获得大尺寸晶片载体所要求的刚度。在这些载体中观察到表面电阻率的分布，因此，甚至在此方面考虑实际应用也有问题。

#### 工业应用

根据本发明，可提供这样一种合成树脂组合物，在这种组合物中可将体积电阻率严格控制到中等导电区域内所要的值，可以良好再现性生产并几乎不随熔体成型或模制条件而改变。根据本发明，还提供一种合成树脂组合物，其中由其得到的成型或模制品的体积电阻率可加以控制，如此使成型或模制品的外层和内部体积电阻之差在所要求的范围内。本发明还提供一种由这样一种合成树脂组合物制得的成型或模制品。这种成型或模制品可适宜地用于各种需要严格控制静电、防止起电、屏蔽电磁干扰、防止集尘的领域。

本发明还提供一合成树脂组合物，其中表面电阻率可严格控制在中等导电区域内的一所要的值，并可以良好再现性出现，并且机械性能优良，且杂质渗出极小。

由本发明的合成树脂组合物得到的成型或模制品的表面电阻率控制在中等导电区域内，机械性能优良，且杂质渗出极小。本发明的合成树脂组合物特别适宜作为用于形成载体如晶片载体，其中表面电阻率为  $10^5-10^{12}\Omega$ 、机械性能优良并且杂质渗出极小。